

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-193073

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/28		6122-4F		
7/02		7188-4F		
	1 0 4	7188-4F		
C 0 8 J 5/18		9267-4F		
// C 0 8 L 23:00		7107-4J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 21 頁)

(21)出願番号 特願平4-9481

(22)出願日 平成4年(1992)1月22日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 上拾石 成夫

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 武田 正志

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外2名)

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂積層フィルム

(57)【要約】

【目的】 帯電防止性、印刷性などにすぐれた熱可塑性樹脂積層フィルムを提供すること。

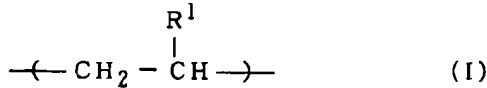
【構成】 オレフィン構造単位45～98.5モル%、アクリレート構造単位0～15モル%、アルキルマレイミド構造単位0.5～5モル%およびカチオン化マレイミド構造単位1～35モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1000～50000 のポリオレフィン系樹脂を0.3～50重量%含有した樹脂層を設けたことを特徴とする。

1

【特許請求の範囲】

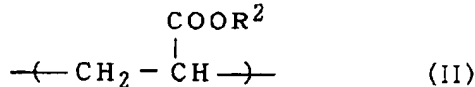
【請求項1】 一般式(I) :

【化1】



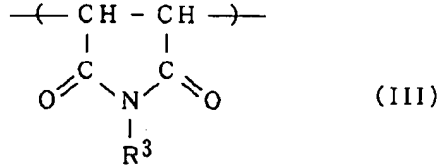
(式中、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基を示す) で表わされるオレフィン構造単位45~98.5モル%、一般式(I) :

【化2】



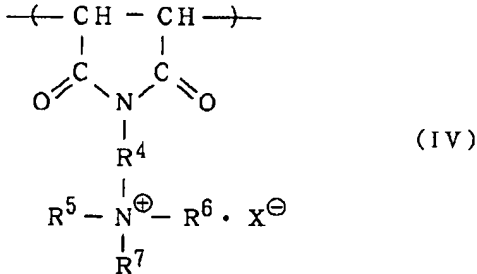
(式中、R<sup>2</sup> は炭素数1~4のアルキル基を示す) で表わされるアクリレート構造単位0~15モル%、一般式(II) :

【化3】



(式中、R<sup>3</sup> は炭素数8~18のアルキル基または炭素数8~18のアリール基を示す) で表わされるアルキルマレイミド構造単位0.5~5モル%および一般式(IV) :

【化4】



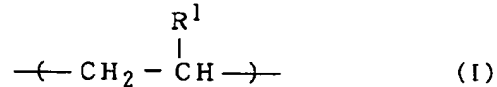
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、Xおよびmは前記と同じ) で表わされるカチオン化マレイミド構造単位1~35モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1000~50000のポリオレフィン系樹脂の少なくとも1種を含有した樹脂層を設けてなる熱可塑性樹脂積層フィルム。

※50 【発明の詳細な説明】

2

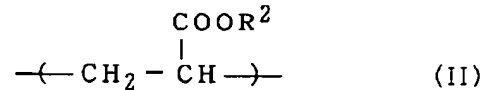
\* (式中、R<sup>4</sup> は炭素数2~8のアルキレン基、R<sup>5</sup> およびR<sup>6</sup> はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、R<sup>7</sup> は炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~12のアリールアルキル基、アルキル基で置換されていてもよい炭素数2~4のエポキシ基または炭素数6~12の脂環アルキル基、Xはハロゲン原子、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub> またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub> を示す) で表わされるカチオン化マレイミド構造単位1~35モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1000~50000のポリオレフィン系樹脂、および一般式(I) :

【化5】



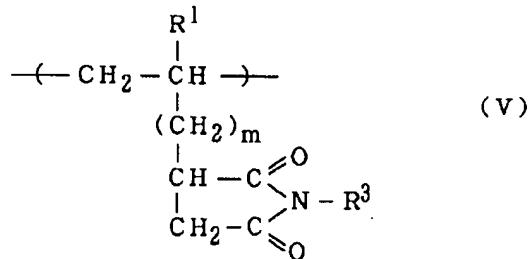
(式中、R<sup>1</sup> は前記と同じ) で表わされるオレフィン構造単位45~98.5モル%、一般式(II) :

【化6】



(式中、R<sup>2</sup> は前記と同じ) で表わされるアクリレート構造単位0~15モル%、一般式(V) :

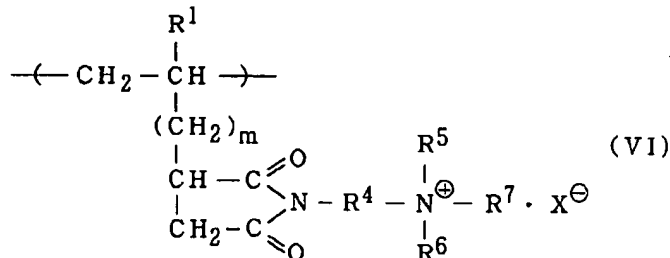
【化7】



(式中、R<sup>1</sup> およびR<sup>3</sup> は前記と同じ、mは0または1を示す) で表わされるアルキルマレイミド構造単位0.5~5モル%および一般式(VI) :

【化8】

\*



※【請求項2】 樹脂層の厚さが0.1~50μmである請求項1記載の熱可塑性樹脂積層フィルム。

【請求項3】 樹脂層が前記ポリオレフィン系樹脂を0.3~50重量%含有したものである請求項1記載の熱可塑性樹脂積層フィルム。

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は熱可塑性樹脂積層フィルムに関する。さらに詳しくは、たとえば包装用材料などとして好適に使用しうる帯電防止性、印刷性などにすぐれた熱可塑性樹脂積層フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、熱可塑性樹脂積層フィルムは、疎水性が大きかったり、樹脂の極性が強かったりするため、静電気の発生が著しい。したがって、このようなフィルムをたとえば包装用材料として用いた場合には、埃が付着し、内容物の商品価値の低下、接着不良、印刷不良、蒸着性不良、巻取時の端部の不揃いなどを生じたり、静電気の放電により人体にショックを与えることがあり、また可燃性有機溶剤を使用する雰囲気中においては引火などの問題があった。

【0003】そこで、従来から発泡体に帯電防止性を付与するために、アニオン系、カチオン系または両性界面活性剤を添加したり、塗布する方法が採用されている。

【0004】しかしながら、前記方法では、界面活性剤は、その分子量がたかだか500～600程度と比較的小さいものであるため、フィルムの製造中に揮散したり、またフィルムとしたあとには経時とともにブリードアウトし、フィルムの表面を汚染し、ブロッキングを発生したり、接着性、印刷性や蒸着性などを悪化させるという問題がある。また、前記界面活性剤を用いた熱可塑性樹脂フィルム以外にも帯電防止性にすぐれたポリオレフィン系樹脂フィルムとして、熱可塑性樹脂に1種または2種以上の特定の官能基をもつ樹脂や特殊変性樹脂（特開昭62-121717号公報、特公平1-29820号公報）を添加し、フィルムにしたものが知られている。

【0005】しかしながら、前記樹脂はいずれもアクリレート構造やマレイミド構造を有するものではないため、種々の熱可塑性樹脂との相溶性がわるく、透明性が悪化したりボイドが発生し、表面性におとるという問題がある。

【0006】

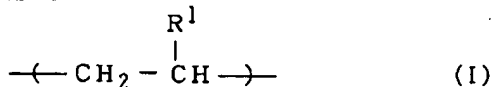
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、帯電防止性にすぐれることは勿論のこと、接着性、印刷性にもすぐれ、ブリードやブロッキングの発生などがない熱可塑性樹脂積層フィルムを提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(I)：

【0008】

【化9】

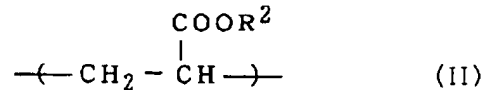


【0009】(式中、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基を示す)で表わされるオレフィン構造単位45～98.5モル

％、一般式(II)：

【0010】

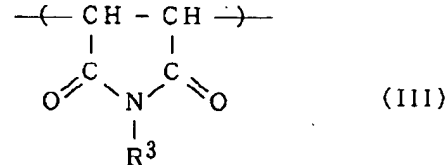
【化10】



【0011】(式中、R<sup>2</sup> は炭素数1～4のアルキル基を示す)で表わされるアクリレート構造単位0～15モル％、一般式(III)：

【0012】

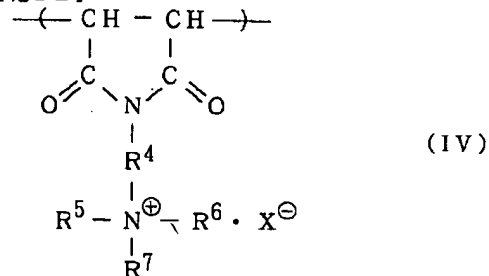
【化11】



【0013】(式中、R<sup>3</sup> は炭素数8～18のアルキル基または炭素数8～18のアリール基を示す)で表わされるアルキルマレイミド構造単位0.5～5モル％および一般式(IV)：

【0014】

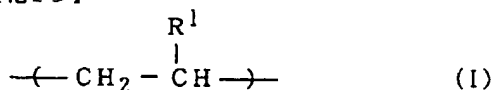
【化12】



【0015】(式中、R<sup>4</sup> は炭素数2～8のアルキレン基、R<sup>5</sup> およびR<sup>6</sup> はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、R<sup>7</sup> は炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～12のアリールアルキル基、アルキル基で置換されていてもよい炭素数2～4のエポキシ基または炭素数6～12の脂環アルキル基、Xはハロゲン原子、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>を示す)で表わされるカチオン化マレイミド構造単位1～35モル％からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1000～50000のポリオレフィン系樹脂、および一般式(I)：

【0016】

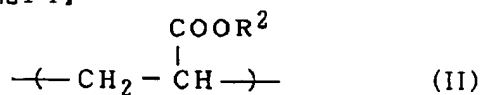
【化13】



【0017】(式中、R<sup>1</sup> は前記と同じ)で表わされるオレフィン構造単位45～98.5モル％、一般式(II)：

【0018】

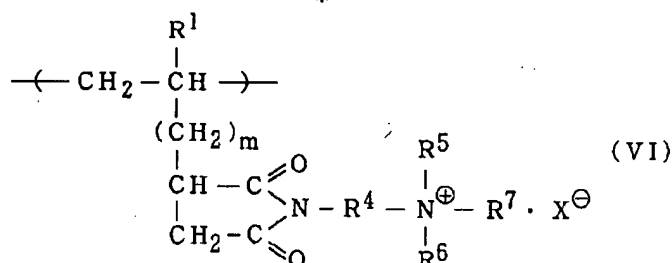
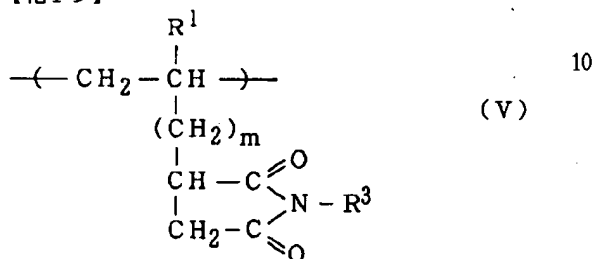
【化14】



【0019】(式中、 $R^2$  は前記と同じ)で表わされる  
アクリレート構造単位0~15モル%、一般式(V) :

【0020】

【化15】



【0023】(式中、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ および $m$ は前記と同じ)で表わされるカチオン化マレイミド構造単位1~35モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1000~50000のポリオレフィン系樹脂の少なくとも1種を含有した樹脂層を設けてなる熱可塑性樹脂積層フィルムに関する。

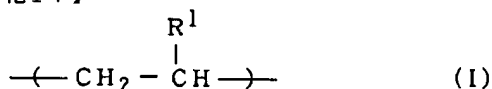
【0024】

【作用および実施例】本発明の熱可塑性樹脂積層フィルムは、前記したように、

(A) 一般式(I) :

【0025】

【化17】

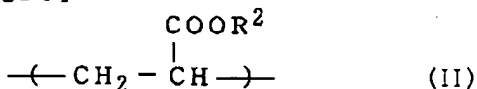


【0026】(式中、 $R^1$  は水素原子またはメチル基を示す)で表わされるオレフィン構造単位45~98.5モル%、

一般式(II) :

【0027】

【化18】



【0028】(式中、 $R^2$  は炭素数1~4のアルキル基を示す)で表わされるアクリレート構造単位0~15モル※50

\*【0021】(式中、 $R^1$ 、 $R^3$  は前記と同じ、 $m$ は0または1を示す)で表わされるアルキルマレイミド構造単位0.5~5モル%および一般式(VI) :

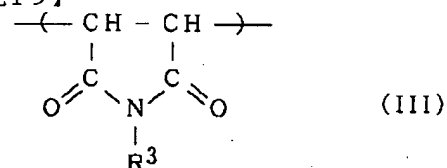
【0022】

【化16】

※%、一般式(III) :

【0029】

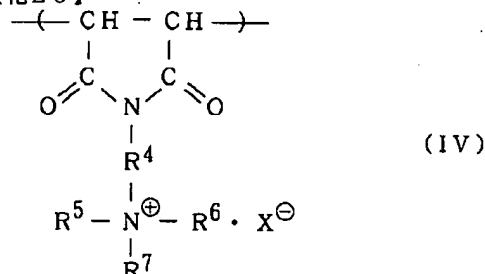
【化19】



【0030】(式中、 $R^3$  は炭素数8~18のアルキル基またはアリール基を示す)で表わされるアルキルマレイミド構造単位0.5~5モル%および一般式(IV) :

【0031】

【化20】



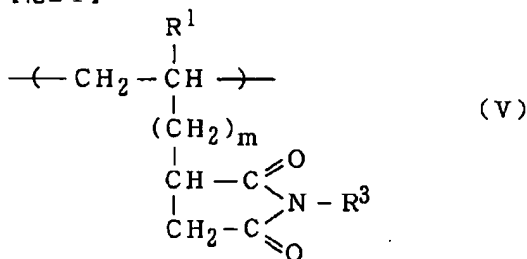
【0032】(式中、 $R^4$  は炭素数2~8のアルキレン基、 $R^5$  および $R^6$  はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、 $R^7$  は炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~12の

7

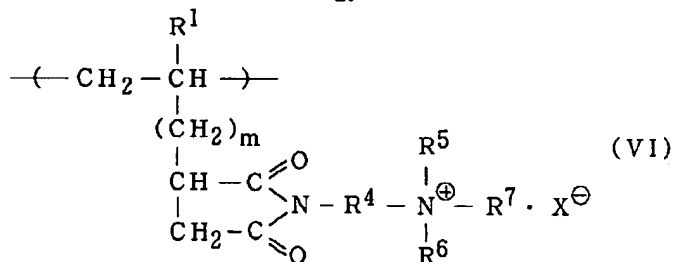
アリールアルキル基、アルキル基で置換されていてもよい炭素数2～4のエポキシ基または炭素数6～12の脂環アルキル基、Xはハロゲン原子、 $\text{CH}_3\text{OSO}_3$  または  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3$  を示す) で表わされるカチオン化マレイミド構造単位1～35モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1000～50000 のポリオレフィン系樹脂(以下、ポリオレフィン系樹脂Aという)、および(B) 前記一般式(I) で表わされるオレフィン構造単位45～98.5モル%、前記一般式(II) で表わされるアクリレート構造単位0～15モル%、一般式(V) :

【0033】

【化21】



\* 20



【0036】(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、Xおよびmは前記と同じ) で表わされるカチオン化マレイミド構造単位1～35モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1000～50000 のポリオレフィン系樹脂(以下、ポリオレフィン系樹脂Bという)の少なくとも1種を含有した樹脂層を設けたものである。

【0037】まず、前記ポリオレフィン系樹脂Aおよびその中間体について説明する。

【0038】前記ポリオレフィン系樹脂A中の前記一般式(I) で表わされるオレフィン構造単位の割合は45～98.5モル%である。該オレフィン構造単位の割合が45モル%未満であるばあいには、前記ポリオレフィン系樹脂Aのガラス転移点が高くなり、熱可塑性樹脂に配合したときに樹脂本来の可撓性を損うばかりでなく、カチオン性基が多く存在するにもかかわらず帯電防止性がそれほど良好にはならず、また98.5モル%をこえるばあいには、前記ポリオレフィン系樹脂Aの帯電防止性が小さくなりすぎるようになる。

【0039】前記オレフィン構造単位において、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基であり、これらの基は1分子中に混在していてもよい。前記オレフィン構造単位の割合は、帯電防止性およびガラス転移点の釣り合いの点か

\* 【0034】(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$  は前記と同じ、mは0または1を示す) で表わされるアルキルマレイミド構造単位0.5～5モル%および一般式(VI) :

【0035】

【化22】

※ら、85～97モル%であることが好ましい。

【0040】前記ポリオレフィン系樹脂A中の前記一般式(II) で表わされる前記アクリレート構造単位の割合は0～15モル%である。該アクリレート構造単位の割合が15モル%をこえるばあいには、前記ポリオレフィン系樹脂Aの軟化点が低くなり、熱可塑性樹脂に配合したときにタックやベタツキが生じる。本発明において、前記アクリレート構造単位が含まれているばあいには、熱可塑性樹脂に配合したときに強靱性および耐衝撃性が付与されるので好ましい。なお、本発明においては、前記アクリレート構造単位の割合は、軟化点と強靱性および耐衝撃性との釣り合いの点から、1～15モル%、なかんづく3～7モル%であることがとくに好ましい。

【0041】前記アクリレート構造単位において、 $\text{R}^2$  は炭素数1～4のアルキル基である。かかる $\text{R}^2$  の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基などがあげられ、これらの基は1分子中に混在していてもよい。なお、これらの基のなかでは、メチル基およびエチル基は前記ポリオレフィン系樹脂の軟化点を維持するうえでとくに好ましいものである。

【0042】前記ポリオレフィン系樹脂A中の前記一般

式(III)で表わされるアルキルマレイミド構造単位の割合は0.5～5モル%である。該アルキルマレイミド構造単位は、熱可塑性樹脂に対する相溶性を向上させる性質を有し、前記ポリオレフィン系樹脂Aの可撓性を向上し、帯電防止性が環境温度に依存されにくくする性質を付与するものである。前記アルキルマレイミド構造単位の割合が0.5モル%未満であるばあいには、とくに熱可塑性樹脂に対する相溶性がわるくなり、また5モル%をこえるばあいには帯電防止性が小さくなる。したがって前記アルキルマレイミド構造単位の割合は、相溶性と帯電防止性の釣り合いの点から、1～3モル%であることが好ましい。

【0043】前記一般式(III)で表わされるアルキルマレイミド構造単位において、R<sup>3</sup>は炭素数8～18のアルキル基または炭素数8～18のアリール基であるが、前記ポリオレフィン系樹脂Aと、熱可塑性樹脂との相溶性の点から炭素数16～18の長鎖アルキル基が好ましい。

【0044】前記ポリオレフィン系樹脂A中の前記一般式(IV)で表わされるカチオン化マレイミド構造単位の割合は1～35モル%である。該カチオン化マレイミド構造単位の割合が1モル%未満のばあいには帯電防止性が小さくなりすぎ、また35モル%をこえるばあいには、前記ポリオレフィン系樹脂Aに吸湿性を生じ、かつ熱可塑性樹脂に対する相溶性がわるくなる。前記カチオン化マレイミド構造単位の好ましい割合は3～15モル%である。

【0045】前記一般式(IV)で表わされるカチオン化マレイミド構造単位において、R<sup>4</sup>の具体例としては、たとえばエチレン基、プロピレン基、ヘキサメチレン基、ネオペンチレン基などがあげられ、これらの基は1分子中に混在していてもよい。なお、これらの基のなかでは前記ポリオレフィン系樹脂Aの製造の容易性、経済性などの点からエチレン基およびプロピレン基が好ましい。R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は炭素数1～4のアルキル基であり、かかるR<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基があげられ、これらの基は1分子中に混在していてもよい。これらの基のなかでは、充分な帯電防止性を付与するためにはメチル基およびエチル基が好ましい。R<sup>7</sup>は炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～12のアリールアルキル基、アルキル基で置換されていてもよい炭素数2～4のエポキシ基または炭素数6～12の脂環アルキル基である。前記R<sup>7</sup>のなかでは、前記ポリオレフィン系樹脂Aの耐熱性を向上させるためには、直鎖アルキル基、アリールアルキル基が好ましい。とくに好ましいR<sup>7</sup>としては、メチル基およびエチル基があげられる。Xは、たとえばCl、Br、Iなどのハロゲン原子、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>であり、これらは1分子中に混在していてもよい。なお、これらのなかでは、帯電防止性の点からCl、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>およびC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>が好ましい。

【0046】なお、前記一般式(III)で表わされるアルキルマレイミド構造単位と前記一般式(IV)で表わされるカチオン化マレイミド構造単位の割合(アルキルマレイミド構造単位/カチオン化マレイミド構造単位:モル比)は、前記ポリオレフィン系樹脂Aに充分な帯電防止性を付与するために、1/70～1/2、なかんづく1/70～1/43であることが好ましい。

【0047】前記ポリオレフィン系樹脂Aの重量平均分子量は、1000～50000である。該重量平均分子量が1000未満であるばあいには、分子量が小さくなりすぎて加熱したときに揮散し、また50000をこえるばあいには、熔融したときの粘度が大きくなりすぎ、作業性がわるくなる。好ましい重量平均分子量は、3000～35000である。

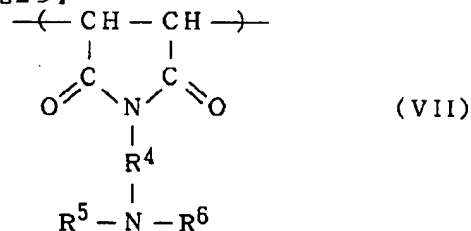
【0048】なお、本明細書でいう重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した単分散のポリスチレン換算の重量平均分子量をいう。

【0049】前記ポリオレフィン系樹脂Aは、テトラヒドロフラン(THF)やキシレンなどの通常のゲルパーミエーションの溶離液に難溶であるので容易には測定することができないが、超高温GPC法(絹川、高分子論文集、44巻、2号、139～141頁(1987年))にしたがって測定することができる。

【0050】前記ポリオレフィン系樹脂Aおよびその中間体である一般式(I)で表わされるオレフィン構造単位45～98.5モル%、一般式(II)で表わされるアクリレート構造単位0～15モル%、一般式(III)で表わされるアルキルマレイミド構造単位0.5～5モル%および一般式(VI) :

【0051】

【化23】



【0052】(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は前記と同じ)で表わされるジアルキルアミノマレイミド構造単位1～35モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1000～50000の共重合体(以下、中間体Aという)は、たとえば以下の方法によってえられる。

【0053】まず、前記中間体Aの原料としては、とくに限定はなく、たとえばオートクレープ中にベンゼン、トルエンなどを溶媒として用い、アクリレート、無水マレイン酸および過酸化ベンゾイルなどのラジカル重合開始剤を溶解させ、オレフィンを該溶液に所定量吹きこみ、50～80℃で8～12時間反応させ、その後オートクレープ中の内容物を大量のたとえばエーテルなどの溶媒中

に投入する方法などの公知の方法によってえられるオレフィン-アクリレート-無水マレイン酸共重合体などがあげられる。ここでそれぞれの単量体の仕込モル比は、目的とする共重合体の構造単位の割合にほぼ等しくなる。

【0054】前記原料から前記ポリオレフィン系樹脂Aおよびその中間体Aを製造する方法についてはとくに限定はないが、以下にその一例について説明する。

【0055】前記原料をたとえばベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、デカン、クメン、シメンなどの芳香族または脂肪族炭化水素、ケトンなどの不活性溶媒に溶解し、まず一般式(III)に相当するマレイミド構造をうるべく炭素数8~18のアルキルアミンを添加し、130~180℃にて反応させて無水マレイン酸構造単位に含まれる酸無水物基をアルキルイミド基に変換する。つぎにジアルキルアミノアルキルアミンを添加し、130~180℃にて反応させて残りの無水マレイン酸構造単位のすべてをジアルキルアミノアルキルマレイミド構造単位に変換して中間体Aとする。前記アルキルアミンの使用量は、アルキルマレイミド構造単位を0.5~5モル%とするために、無水マレイン酸構造単位の酸無水物基に対して1.4~83モル%、好ましくは1.4~30モル%である。また前記ジアルキルアミノアルキルアミンの使用量は、ジアルキルアミノアルキルマレイミド構造単位1~35モル%とするために、残存する無水マレイン酸構造単位に対して100~150モル%、好ましくは100~110モル%である。

【0056】えられた中間体Aをさらにたとえばアルキルハライド、ジアルキル硫酸、エピクロロヒドリンなどの公知の4級化剤でカチオン変性することにより、ジアルキルアミノアルキルマレイミド構造単位がカチオン化マレイミド構造単位に変換され、前記ポリオレフィン系樹脂Aがえられる。

【0057】つぎに、前記ポリオレフィン系樹脂Bおよびその中間体について説明する。

【0058】前記ポリオレフィン系樹脂Bは、前記したように、一般式(I)で表わされるオレフィン構造単位45~98.5モル%、一般式(II)で表わされるアクリレート構造単位0~15モル%、一般式(V)で表わされるアルキルマレイミド構造単位0.5~5モル%、および一般式(VI)で表わされるカチオン化マレイミド構造単位1~35モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1000~50000のポリオレフィン系樹脂である。

【0059】前記ポリオレフィン系樹脂B中の前記一般式(I)で表わされるオレフィン構造単位の割合は45~98.5モル%である。該オレフィン構造単位の割合が45モル%未満であるばあいには、前記ポリオレフィン系樹脂Bのガラス転移点が高くなり、本来の可撓性を損うばかりでなく、カチオン性基が多く存在するにもかかわらず帯電防止性がそれほど良好にはならず、また98.5モル%

をこえるばあいには、前記ポリオレフィン系樹脂Bの帯電防止性が小さくなりすぎるようになる。前記オレフィン構造単位において、 $R^1$ は水素原子またはメチル基であり、これらの基は1分子中に混在していてもよい。前記オレフィン構造単位の割合は、帯電防止性およびガラス転移点の釣り合いの点から、85~97モル%であることが好ましい。

【0060】前記ポリオレフィン系樹脂B中の前記一般式(II)で表わされる前記アクリレート構造単位の割合は0~15モル%である。該アクリレート構造単位の割合が15モル%をこえるばあいには、前記ポリオレフィン系樹脂Bの軟化点が低くなり、タックやベタツキが生じる。本発明において、前記アクリレート構造単位が含まれているばあいには、強靱性および耐衝撃性が付与されるので好ましい。なお、本発明においては、前記アクリレート構造単位の割合は、軟化点と強靱性および耐衝撃性との釣り合いの点から、1~15モル%、なかんづく3~7モル%であることがとくに好ましい。

【0061】前記アクリレート構造単位において、 $R^2$ は炭素数1~4のアルキル基である。かかる $R^2$ の具体例としては、前記ポリオレフィン系樹脂Aのアクリレート構造単位と同じものがあげられる。

【0062】前記ポリオレフィン系樹脂B中の前記一般式(V)で表わされるアルキルマレイミド構造単位の割合は0.5~5モル%である。該アルキルマレイミド構造単位は、熱可塑性樹脂に対する相溶性を向上させる性質を有し、前記ポリオレフィン系樹脂Bの可撓性を向上し、帯電防止性が環境湿度に依存されにくくする性質を付与するものである。前記アルキルマレイミド構造単位の割合が0.5モル%未満であるばあいには、とくに熱可塑性樹脂に対する相溶性がわるくなり、また5モル%をこえるばあいには帯電防止性が小さくなる。したがって前記アルキルマレイミド構造単位の割合は、相溶性と帯電防止性の釣り合いの点から、1~3モル%であることが好ましい。

【0063】前記一般式(V)で表わされるアルキルマレイミド構造単位において、 $R^3$ は炭素数8~18のアルキル基または炭素数8~18のアリール基であるが、前記ポリオレフィン系樹脂と、熱可塑性樹脂との相溶性の点から炭素数16~18などの長鎖アルキル基が好ましい。

【0064】前記ポリオレフィン系樹脂B中の前記一般式(VI)で表わされるカチオン化マレイミド構造単位の割合は1~35モル%である。該カチオン化マレイミド構造単位の割合が1モル%未満のばあいには帯電防止性が小さくなりすぎ、また35モル%をこえるばあいには、吸湿性を生じ、かつ熱可塑性樹脂に対する相溶性がわるくなる。前記カチオン化マレイミド構造単位の好ましい割合は3~15モル%である。

【0065】前記一般式(VI)で表わされるカチオン化マレイミド構造単位において、前記 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R$

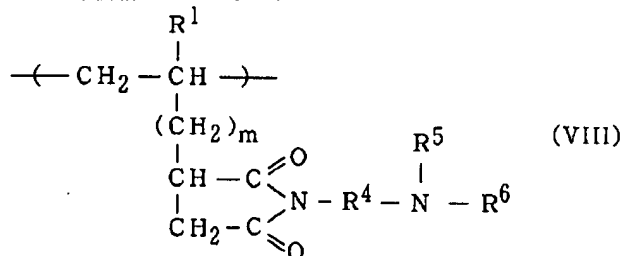
\* 間体（以下、中間体Bという）は、たとえば以下の方法によってえられる。

【0070】前記中間体Bの原料である無水マレイン酸グラフト-オレフィン-アクリレート共重合体の製造方法にはとくに限定がないが、たとえば通常市販されている低分子量のポリプロピレン-エチルアクリレート共重合体を過酸化ベンゾイルなどの有機過酸化物の存在下で無水マレイン酸をグラフト重合することによりえられる。

10 【0071】このようにしてえられた無水マレイン酸がグラフトされたオレフィン-アクリレート共重合体に前記ポリオレフィン系樹脂Aの方法と同様の方法でアルキルアミンおよびジアルキルアミノアルキルアミンを反応させることにより、一般式(I)で表わされるオレフィン構造単位45~98.5モル%、一般式(II)で表わされるアクリレート構造単位0~15モル%、一般式(V)で表わされるアルキルマレイミド構造単位0.5~5モル%および一般式(VIII)：

【0072】

20 【化24】



30 ※レフィン系樹脂がすぐれた性質を有する理由は定かではないが、前記ポリオレフィン系樹脂AおよびBに含まれたカチオン化マレイミド構造単位が空気中の水分を取り込み、 $X^-$  がイオン化して電気伝導性を示すため、低い電気抵抗を示すことに起因するものと考えられる。一方、ポリオレフィン系樹脂AおよびB中のアルキルマレイミド構造単位が側鎖にも長いアルキル基をもっているため、可撓性が向上し、帯電防止性が環境湿度に依存されにくいというすぐれた特性を示す要因となっていると推察される。

40 【0077】また、本発明においては、カチオン化マレイミド構造単位が高温下であっても揮発性を示さず、かつ前記ポリオレフィン系樹脂中に化学的に組み込まれているので、加工時における揮散がなく、加工後においてはブロッキングの発生などを招くことがないと考えられる。

【0078】本発明に用いられる樹脂層は、前記ポリオレフィン系樹脂AおよびBを少なくとも1種を含有したものであり、熱可塑性樹脂と混合して用いられる。

【0079】前記熱可塑性樹脂としては、たとえばポリプロピレン、エチレン含量が2〜30重量%のエチレン-



プロピレン共重合体、前記エチレン-プロピレン共重合体にブテン-1をさらに共重合した三元共重合体、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸-無水マレイン酸三元共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル-無水マレイン酸三元共重合体などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ABS系樹脂などがあげられ、これらの樹脂は、単独または2種以上を混合して用いられる。

【0080】なお、前記ポリオレフィン系樹脂AおよびBの少なくとも1種の使用量は、前記ポリオレフィン系樹脂と前記熱可塑性樹脂の総量に対して0.3～50重量%、好ましくは0.5～20重量%である。かかるポリオレフィン系樹脂の使用量は、0.3重量%未満であるばあいには、分子量が公知の界面活性剤型の帯電防止剤よりも大きい、樹脂組成物中に占める割合が小さくなり、ブロッキング性の点ではよいが表面抵抗、電荷の半減期、すなわち帯電防止性がおとるようになり、また50重量%をこえるばあいには、前記ポリオレフィン系樹脂の分子量が混合する熱可塑性樹脂の分子量よりも小さいので、帯電防止性の点では好ましいものの、えられる積層フィルムの機械的物性がおとるようになる。

【0081】前記樹脂層の厚さは、最終の製品としたときに0.1～50 $\mu$ mであればよい。かかる厚さは0.1 $\mu$ m未満であるばあいには、樹脂層と樹脂フィルムとの界面で凝集破壊を生じ、結果的に接着性および蒸着性が悪化するようになり、また50 $\mu$ mをこえるばあいには、樹脂層の柔軟性が顕著となるのでブロッキングを生じるようになる。

【0082】本発明において基材として用いられる熱可塑性樹脂フィルムに用いられる樹脂としては、たとえばプロピレンを主成分とするポリプロピレン系樹脂、密度が0.925g/cm<sup>3</sup>以上の低圧法高密度ポリエチレンや直鎖状低密度ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ABS系樹脂などがあげられ、これらの樹脂は単独または必要に応じて2種以上を混合して用いられる。

【0083】前記樹脂フィルムの製造法についてはとくに限定がなく、公知の各種の製膜方法を採用することができる。かかる熱可塑性樹脂フィルムの製造法の実例としては、たとえばキャスト法、インフレーション法、チューブラ法、テンター法などがあげられる。

【0084】なお、前記樹脂フィルムは、未延伸、縦一軸延伸あるいは二軸延伸のいずれのものであってもよ

い。

【0085】前記樹脂フィルムの厚さについてはとくに限定はなく、えられる積層フィルムの用途に応じて適宜選択すればよいが、通常かかるフィルムの厚さは10～50 $\mu$ mとされる。

【0086】なお、本発明においては、本発明の目的が阻害されない範囲内で、たとえば炭酸カルシウム、タルク、ガラス繊維などの無機充填剤、酸化防止剤、難燃剤、着色剤、多官能モノマーなどの各種助剤などを樹脂層および樹脂フィルム中に含有せしめてもよい。

【0087】また、本発明においては、前記樹脂層には公知の低分子量の界面活性剤を前記熱可塑性樹脂に対して30重量%をこえない範囲内で用いてもよい。このように30重量%をこえない範囲内で界面活性剤を用いたばあいには、えられる樹脂層からのブリードが認められない。

【0088】前記樹脂層と前記樹脂フィルムとを一体化する方法としては、たとえば前記樹脂層用の樹脂を加熱溶解させた状態でまたはエマルジョンの状態でリバースロールコート法、グラビアコート法やバーコート法などにより樹脂フィルム上にコーティングする方法、前記樹脂フィルムを製造する際に、樹脂フィルム用樹脂と樹脂層用樹脂を短管内複合法、口金内複合法や溶解押し出しラミネート法などにより複合一体化する方法などがあげられるが、本発明はかかる方法のみに限定されるものではない。

【0089】また、本発明の積層フィルムには、さらに少なくとも片面にコロナ放電処理を施して表面濡れ張力をあげ、水溶性の各種コーティング剤との接着性を向上させることができる。またコーティング剤層を設け、各種フィルム、シート、ヒートシーラント層などを積層して複合体とし、各種包装材料、梱包材料として用いることもできる。また、本発明の積層フィルムの少なくとも片面に金属膜を蒸着し、さらにヒートシーラント層を設けて各種包装材料、梱包材料として用いることもできる。

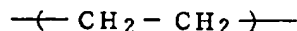
【0090】つぎに本発明の熱可塑性樹脂積層フィルムを実施例にもとづいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0091】実施例1

式：

【0092】

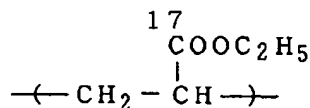
【化25】



【0093】で表わされるオレフィン構造単位85モル%、式：

【0094】

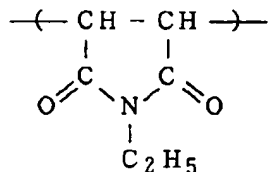
【化26】



【0095】で表わされるアクリレート構造単位5モル%、式：

【0096】

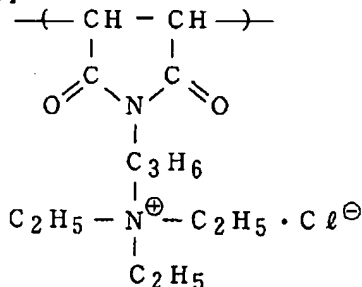
【化27】



【0097】で表わされるアルキルマレイミド構造単位1モル%および式：

【0098】

【化28】



【0099】で表わされるカチオン化マレイミド構造単位9モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量31300のポリオレフィン系樹脂を直鎖状低密度ポリエチレン樹脂（密度：0.930 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス：3.7 g/10分）100部（重量部、以下同様）に対して20部添加し、ドライブレンドして樹脂層用樹脂組成物とした。

【0100】前記樹脂層用樹脂組成物を副押出し機に、また直鎖状低密度ポリエチレン（密度：0.930 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス：3.7 g/10分）を主押出し機に導入し、ついで短管内複合装置を装備した共押出しフィルム化装置に導入して共押出しし、20℃設定された冷却ロールを通して厚さ100 μm、幅1200mmの未延伸フィルムをえた。えられた未延伸フィルムの厚さは、樹脂層が20 μm、樹脂フィルム層が80 μmであった。このとき、押出し機、短管内複合装置および口金の温度はいずれも180～220℃であった。

【0101】えられた積層フィルムの表面比抵抗を下記の方法にしたがって調べたところ、 $3.2 \times 10^{11} \Omega$ ときわめて小さく、帯電防止性にすぐれていることがわかった。

【0102】つぎに、えられた積層フィルムを2枚重ね合わせ、40℃、80%RH（相対湿度）の雰囲気中に7日間放置したのち積層フィルムを剥がして表面状態を観察し

18

たが、ブリードアウトによるベタツキの発生がなく、またえられた積層フィルムの表面上にポリプロピレン用印刷インキを用いて印刷したが、ブリードアウトによる印刷不良がなかった。

【0103】つぎに、えられた積層フィルムの片面にコロナ放電処理を施し、表面濡れ張力を37dyne/cm以上とし、各種コーティング剤との接着性を向上させることができた。

【0104】また、コーティング剤層を設け、その他のフィルムやシートと貼り合わせ、またヒートシーラント層を施して各種の包装材料、梱包材料として用いることができた。また、えられた積層フィルムの少なくとも片面に金属膜を蒸着し、さらにヒートシーラント層を施して各種の包装材料、梱包材料として用いることができた。

【0105】（表面比抵抗）積層フィルムを10cm×10cmに切り出し、20℃、60%RHにコントロールされた恒温恒湿室中に48時間放置してエージングする。

【0106】エージング終了後、前記雰囲気中で表面比抵抗を測定する。

【0107】測定器：（株）川口電機製作所製の超絶縁計（VE-40型）に常温測定箱（RC-02型）を接続したものの

測定条件：印加電圧100V

本器で測定した値を採用する。

【0108】なお、前記表面比抵抗において $1 \times 10^{13} \Omega$ 以下、かつ上記電荷の半減期が3分間以下のものを帯電防止性があるとする。

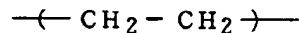
【0109】実施例2

樹脂フィルム用樹脂として、ポリプロピレン（メルトインデックス：2.8g/10分）を用いた。

【0110】また、樹脂層用樹脂として式：

【0111】

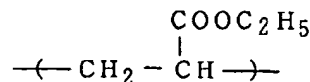
【化29】



【0112】で表わされるオレフィン構造単位85モル%、式：

【0113】

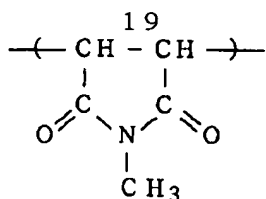
【化30】



【0114】で表わされるアクリレート構造単位5モル%、式：

【0115】

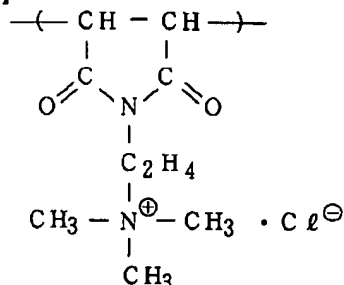
【化31】



【0116】で表わされるアルキルマレイミド構造単位1モル%および式:

【0117】

【化32】



【0118】で表わされるカチオン化マレイミド構造単位9モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量33500のポリオレフィン系樹脂を用いた。

【0119】つぎに、前記樹脂フィルム用樹脂および樹脂層用樹脂を用い、実施例1と同様にして積層フィルムをえた。この積層フィルムは、全体の厚さが40 $\mu\text{m}$ 、幅が1200mm、樹脂層の厚さが5 $\mu\text{m}$ のものであった。

【0120】つぎに、えられた積層フィルムの物性として表面比抵抗を実施例1と同様にして、また電荷の半減期、ブリードアウト、ブロッキング剪断力および印刷性を以下の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0121】(電荷の半減期)表面比抵抗を測定したときと同じ雰囲気中でスタチックオネストメーター

(株) 矢野商会製)を用い、試料に10KVの電圧を印加し、印加された電荷の減衰速度を半減期として求める。

【0122】(ブリードアウト)積層フィルムの表面に無添加2軸延伸ポリプロピレンフィルムを重ね、40℃、80%RHの雰囲気中に7日間入れたのち、取出して発泡体からフィルムを剥がしてフィルムの表面の付着物の有無を調べる。

【0123】(ブロッキング剪断力)2枚の積層フィルムを幅3cm、長さ4cmにわたって重ね合わせ、この上に550gの重りをのせ、40℃、80%RHの雰囲気中に7日間入れたのち、2枚のフィルムの剪断剥離力をショッパー型引張り試験機で求める。

【0124】剪断剥離力が1000g以下を合格とする。なお、好ましくは500g以下である。

(印刷性)ポリプロピレン用印刷インキPPST(東洋インキ製造(株)製)を#50のバーコーターを使用して塗布し、80℃の熱風乾燥器で乾燥したのち、印刷部分に

20

セロハン粘着テープ(ニチバン(株)製、24mm幅)を長さ20cmに切り出し、そのうち15cmを印刷部に貼り付け、セロハン粘着テープ上を数回強くこすり確実に貼り付ける。残ったテープの部分を手をもって素早くテープを剥離し、剥離したインキ部のフィルムへの残存量をみて印刷性を求める。

【0125】印刷性はつぎの評価基準にて判定する。

【0126】

(評価基準)

10	50%未満	指数1
	50%以上~75%未満	指数2
	75%以上~90%未満	指数3
	90%以上~100%未満	指数4
	100%	指数5

なお、合格は指数4以上とする。

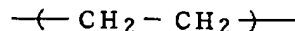
【0127】実施例3

樹脂フィルム用樹脂として低密度ポリエチレン(密度:0.921 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス:3.2 g/10分)を用いた。

【0128】また、樹脂層用樹脂として式:

【0129】

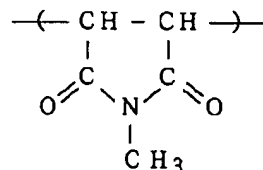
【化33】



【0130】で表わされるオレフィン構造単位80モル%、式:

【0131】

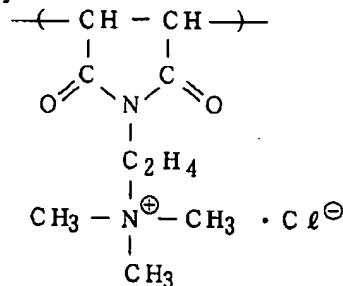
【化34】



【0132】で表わされるアルキルマレイミド構造単位1モル%および式:

【0133】

【化35】



【0134】で表わされるカチオン化マレイミド構造単位19モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量31000のポリオレフィン系樹脂30部と低密度ポリエチレン(密度:0.921 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス:

21

3.2 g/10分) 70部を混合したものを用いた。

【0135】つぎにえられた樹脂フィルム用樹脂と前記樹脂層用樹脂を用いて実施例1と同様にして積層フィルムをえた。この積層フィルムは、全体の厚さが40 $\mu$ m、全幅1200mm、樹脂層の厚さが5 $\mu$ mのものであった。

【0136】えられた積層フィルムの物性を実施例2と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

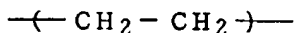
#### 【0137】実施例4

樹脂フィルム用樹脂として直鎖状低密度ポリエチレン(密度: 0.935 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス: 8.3 g/10分)と低密度ポリエチレン(密度: 0.923 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス: 3.7 g/10分)を重量比30/70で混合したものを用いた。

【0138】また、樹脂層用樹脂として式:

【0139】

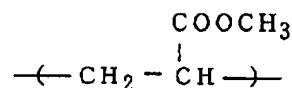
【化36】



【0140】で表わされるオレフィン構造単位80モル%、式:

【0141】

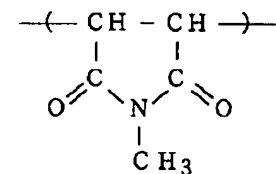
【化37】



【0142】で表わされるアクリレート構造単位1モル%、式:

【0143】

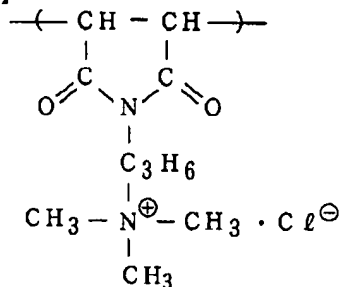
【化38】



【0144】で表わされるアルキルマレイミド構造単位1モル%、式:

【0145】

【化39】



【0146】で表わされるカチオン化マレイミド構造単位19モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子27000のポリオレフィン系樹脂20部および実施例3

22

で用いたのと同じ低密度ポリエチレン80部を用いた。

【0147】つぎにえられた樹脂フィルム用樹脂と前記樹脂層用樹脂を用いて実施例1と同様にして積層フィルムをえた。この積層フィルムは、全体の厚さが27 $\mu$ m、全幅1200mm、樹脂層の厚さが2 $\mu$ mのものであった。

【0148】えられた積層フィルムの物性を実施例2と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

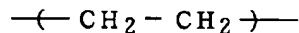
#### 【0149】実施例5

樹脂フィルム用樹脂としてエチレン-プロピレン共重合体(エチレン含量: 8重量%、メルトインデックス: 2.3 g/10分)を用いた。

【0150】また、樹脂層用樹脂として式:

【0151】

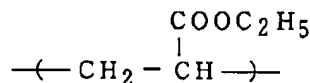
【化40】



【0152】で表わされるオレフィン構造単位88モル%、式:

【0153】

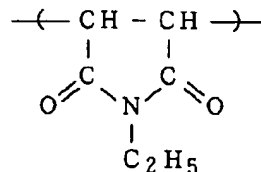
【化41】



【0154】で表わされるアクリレート構造単位3モル%、式:

【0155】

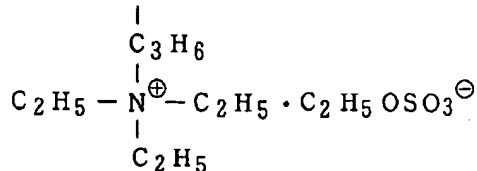
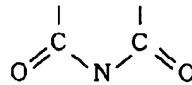
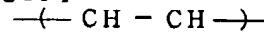
【化42】



【0156】で表わされるアルキルマレイミド構造単位1モル%および式:

【0157】

【化43】



【0158】で表わされるカチオン化マレイミド構造単位8モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子33000のポリオレフィン系樹脂60部をポリプロピレン(メルトインデックス: 2.5 g/10分)40部に添加したものを用いた。

【0159】つぎに、えられた樹脂フィルム用樹脂および樹脂層用樹脂を用いて実施例2と同様にして積層フィルムをえた。えられた積層フィルムは、全体の厚さが14  $\mu\text{m}$ 、全幅が1200mm、樹脂層の厚さが2  $\mu\text{m}$ のものであった。

【0160】えられた積層フィルムの物性を実施例2と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

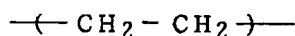
【0161】実施例6

樹脂フィルム用樹脂としてナイロン-6 (CM1021T、東レ(株)製)を用いた。

【0162】また、樹脂層用樹脂として式：

【0163】

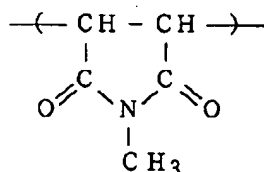
【化44】



【0164】で表わされるオレフィン構造単位80モル%、式：

【0165】

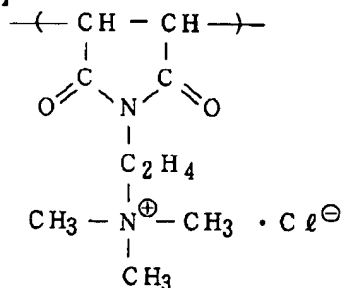
【化45】



【0166】で表わされるアルキルマレイミド構造単位1モル%および式：

【0167】

【化46】



【0168】で表わされるカチオン化マレイミド構造単位20モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量31000のポリオレフィン系樹脂30部と低密度ポリエチレン(密度:0.921  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、メルトインデックス:3.2  $\text{g}/10\text{分}$ )70部を混合したものを用いた。

【0169】つぎにえられた樹脂フィルム用樹脂と前記樹脂層用樹脂を用い、押し出し機、単管内複合装置および口金の温度をそれぞれ220~250  $^{\circ}\text{C}$ としたほかは実施例1と同様にして積層フィルムをえた。この積層フィルムは、全体の厚さが40  $\mu\text{m}$ 、全幅1200mm、樹脂層の厚さが5  $\mu\text{m}$ のものであった。

【0170】えられた積層フィルムの物性を実施例2と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

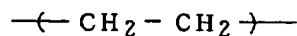
【0171】実施例7

樹脂フィルム用樹脂としてポリエチレンテレフタレート(固有粘度:0.598)70部を熱可塑性エラストマー(ハイトレル4074、東レ・デュボン(株)製)15部に添加したものをを用いた。

【0172】また、樹脂層用樹脂として式：

【0173】

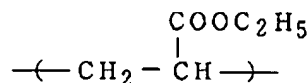
【化47】



10 【0174】で表わされるオレフィン構造単位80モル%、式：

【0175】

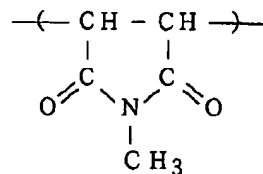
【化48】



【0176】で表わされるアクリレート構造単位1モル%、式：

【0177】

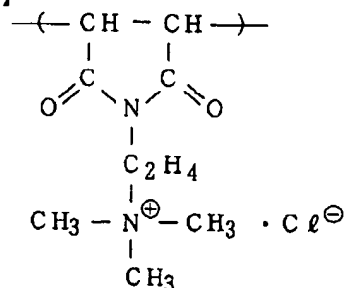
20 【化49】



【0178】で表わされるアルキルマレイミド構造単位1モル%および式：

【0179】

30 【化50】



40 【0180】で表わされるカチオン化マレイミド構造単位18モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量27000のポリオレフィン系樹脂20部および実施例3で用いたのと同じ低密度ポリエチレン80部を用いた。

【0181】つぎにえられた樹脂フィルム用樹脂と樹脂層樹脂を用い、シリンダー温度を240~280  $^{\circ}\text{C}$ とし、また口金温度を260~280  $^{\circ}\text{C}$ に設定したほかは実施例1と同様にして積層フィルムをえた。この積層フィルムは、全体の厚さが27  $\mu\text{m}$ 、全幅が1200mm、樹脂層の厚さが2  $\mu\text{m}$ のものであった。

50 【0182】えられた積層フィルムの物性を実施例2と

25

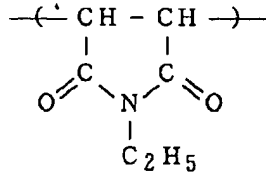
同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0183】実施例8

実施例1において、アルキルマレイミド構造単位として式：

【0184】

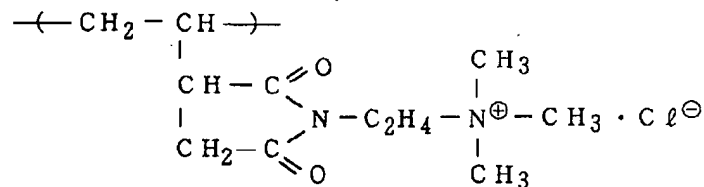
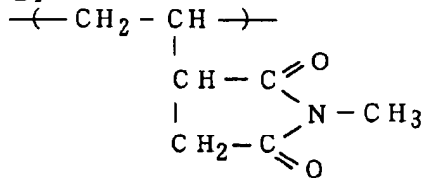
【化51】



【0185】で表わされる構造単位を式：

【0186】

【化52】



【0191】で表わされる構造単位にかえたものを用いたほかは実施例1と同様に、厚さ80 $\mu\text{m}$ のフィルムをえた。

【0192】つぎにえられたフィルムについて実施例2と同様にして物性を調べた。その結果を表1に示す。

【0193】実施例9

実施例1において、アルキルマレイミド構造単位の0.5モル%を実施例8のアルキルマレイミド構造単位0.5モル%にかえ、カチオン化マレイミド構造単位の4.5モル%を実施例8のカチオン化マレイミド構造単位4.5モル%にかえたものを用いたほかは実施例1と同様に、厚さ50 $\mu\text{m}$ のフィルムをえた。

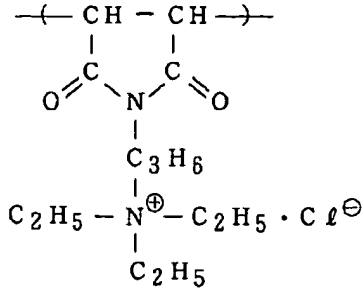
※

26

\*【0187】で表わされる構造単位に、カチオン化マレイミド構造単位として式：

【0188】

【化53】



【0189】で表わされる構造単位を式：

【0190】

【化54】

20

\*

30

※【0194】つぎにえられたフィルムについて実施例2と同様にして物性を調べた。その結果を表1に示す。

【0195】つぎにえられた樹脂フィルム用樹脂と前記樹脂層用樹脂を用い、押出し機、単管内複合装置および口金の温度をそれぞれ220~250 $^{\circ}\text{C}$ としたほかは実施例1と同様にして積層フィルムをえた。この積層フィルムは、全体の厚さが40 $\mu\text{m}$ 、全幅1200mm、樹脂層の厚さが5 $\mu\text{m}$ のものであった。

【0196】えられた積層フィルムの物性を実施例2と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0197】

【表1】

表 1

実施例 番 号	表面比抵抗 ( $\Omega$ )	電荷の半減期 (秒)	ブリード アウト	ブロッキング 剪断力(g)	印刷性 (指数)
2	$4.5 \times 10^{11}$	14	なし	15	5
3	$6.9 \times 10^{10}$	7	なし	28	4
4	$2.7 \times 10^{10}$	4.6	なし	43	5
5	$7.1 \times 10^9$	2.2	なし	37	5
6	$4.3 \times 10^9$	1.2	なし	28	5
7	$7.9 \times 10^{10}$	12	なし	18	5
8	$3.6 \times 10^{10}$	5	なし	33	5
9	$6.7 \times 10^{10}$	8	なし	13	5

## 【0198】比較例1

樹脂フィルム用樹脂としてポリプロピレン（メルトインデックス：2.8 g/10分）を用いた。

【0199】エチレン-プロピレン共重合体（エチレン含量：8重量%、メルトインデックス：2.3 g/10分）99部と帯電防止剤としてステアリン酸モノグリセライド1部を混合して樹脂層用樹脂をえた。

【0200】つぎに、樹脂フィルム用樹脂および樹脂層用樹脂を用いて実施例2と同様にして積層フィルムをえた。

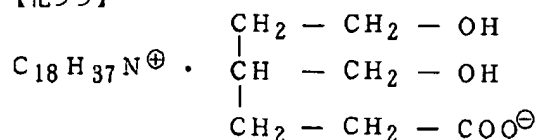
【0201】えられた積層フィルムの物性を実施例2と同様にして調べた。その結果を表2に示す。

## 【0202】比較例2

低密度ポリエチレン（密度：0.921g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス：3.2 g/10分）99.2部および帯電防止剤として式：

## 【0203】

【化55】



【0204】で表わされるベタイン型両性界面活性剤0.8部を混合して樹脂層用樹脂をえた。

【0205】前記で用いたものと同じ低密度ポリエチレンを樹脂フィルム用樹脂として用いた。

\*【0206】つぎに、えられた樹脂フィルム用樹脂および樹脂層用樹脂を用いて実施例2と同様にして積層フィルムをえた。

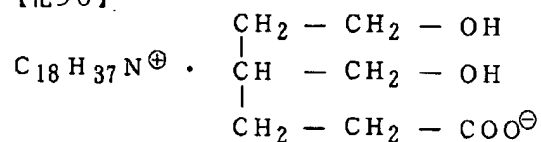
【0207】えられた積層フィルムの物性を実施例2と同様にして調べた。その結果を表2に示す。

## 【0208】比較例3

30 低密度ポリエチレン（密度：0.921 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス：3.2 g/10分）98.5部および帯電防止剤としてステアリン酸モノグリセライドと式：

## 【0209】

【化56】



40 【0210】で表わされるベタイン型両性界面活性剤を3：7の重量比で混合したもの1.5部を混合して樹脂層用樹脂をえた。

【0211】また、直鎖状低密度ポリエチレン（密度：0.930 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス：5.2 g/10分）と低密度ポリエチレン（密度：0.920 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス：2.1 g/10分）を混合して樹脂フィルム用樹脂をえた。

【0212】つぎにえられた樹脂フィルム用樹脂および樹脂層用樹脂を用いて実施例4と同様にして積層フィルムをえた。

\* 50

【0213】えられた積層フィルムの物性を実施例2と同様にして調べた。その結果を表2に示す。

【0214】比較例4

エチレン含量が5重量%のエチレン-プロピレン共重合体（メルトインデックス：1.2 g/10分）95部および帯電防止剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ソーダとポリエチレングリコールを15：85の重量比で混合したものを5部を混合して樹脂層用樹脂をえた。

【0215】比較例1で用いたのと同じエチレン-プロピレン共重合体を樹脂フィルム用樹脂として用いた。

【0216】つぎに樹脂フィルム用樹脂および樹脂層用樹脂を用いて実施例1と同様にして積層フィルムをえた。

【0217】えられた積層フィルムの物性を実施例2と同様にして調べた。その結果を表2に示す。

【0218】比較例5

ポリプロピレン（メルトインデックス：2.5 g/10分）99.5部および帯電防止剤としてステアリルジエタノールアミン20部と比較例2で用いたのと同じベタイン型両性界面活性剤80部とを混合したものを0.5部を混合して樹脂層用樹脂をえた。

【0219】また、比較例4で用いたのと同じエチレン-プロピレン共重合体を樹脂フィルム用樹脂として用いた。

【0220】つぎに、えられた樹脂フィルム用樹脂および樹脂層用樹脂を用いて実施例1と同様にして積層フィルムをえた。

【0221】えられた積層フィルムの物性を実施例2と同様にして調べた。その結果を表2に示す。

【0222】

【表2】



表 2

比較例 番号	積層フィルムの 厚さ (μm)	樹脂層の 厚さ (μm)	表面比抵抗 (Ω)	電荷の半減期 (秒)	ブリード アウト	ブロッキング 剪断力 (g)	印刷性 (指数)
1	40	5	$2.3 \times 10^{13}$	230	あり	715	2
2	40	5	$4.2 \times 10^{11}$	45	あり	880	1
3	27	2	$4.2 \times 10^{12}$	105	あり	630	2
4	20	2	$5.1 \times 10^{14}$	6000<	あり	600	3
5	14	2	$3.8 \times 10^{11}$	15	あり	1230	2

【0223】表1に示した結果から、本発明の積層フィルムは、帯電防止性の指標である表面比抵抗が $1 \times 10^{13}$  Ω以下でかつ電荷の半減期が180 秒以下とすぐれているとともに帯電防止成分の積層フィルムの樹脂層からのブリードアウトがなく、したがってブロッキングのない帯電防止性にすぐれた積層フィルムであることがわかる。

【0224】一方、比較例1～5でえられた積層フィルムは、従来の比較的分子量の界面活性剤型帯電防止剤が用いられたものであり、表2に示した結果から、帯電防止性を満足させようとするならば、樹脂層から帯電防\* 50

\* 止剤がブリードアウトするため、ブロッキングが発生するという欠点があることがわかる。

#### 【0225】実施例10

実施例1で用いたのと同じポリオレフィン系樹脂を用意し、ポリオレフィン系樹脂を60℃に加温したイオン交換水に投入し、ホモライザーで高速攪拌して樹脂を分散させてエマルジョンとし、さらにこのものを室温まで冷却して該樹脂を24重量%含有したエマルジョンをえた。

【0226】つぎに、Tダイ法押し機にて熔融、混練り、押し出し、20℃設定された冷却ロールを通してえたボ

リプロピレンからなる厚さが900  $\mu\text{m}$ の未延伸フィルムを130  $^{\circ}\text{C}$ の温度で長さ方向に5倍に延伸したのち、ロールコート法で前記エマルジョンを樹脂層が厚さ18  $\mu\text{m}$ となるようにコーティングした。さらに、このものを160  $^{\circ}\text{C}$ に設定したテンターに供給し、幅方向に9倍延伸して、リラックス処理を施したのち、フィルムとして巻き取った。このものの樹脂層の厚さは2  $\mu\text{m}$ 、樹脂フィルムの厚さは20  $\mu\text{m}$ であった。

【0227】えられた積層フィルムの表面比抵抗を実施例1と同様にして調べたところ、 $3.2 \times 10^8 \Omega$ とわめて小さく、帯電防止性にすぐれていることがわかった。

【0228】つぎに、えられた積層フィルムを2枚用意し、コーティング面とコーティング面とを重ね合わせ、40  $^{\circ}\text{C}$ 、80%RHの雰囲気中に7日間入れたのち、剥がして積層フィルムの表面を観察したが、ブリードアウトによるベタツキの発生がなく、またブロッキングも発生していなかった。またえられた積層フィルムの樹脂層面にポリプロピレン用印刷インキおよびセロファン用印刷インキを用いて印刷したが、印刷性は良好であり、ブリードアウトによる印刷不良がなかった。

【0229】つぎに、えられた積層フィルムの樹脂層面に厚さが28nm程度となるようにアルミニウムの蒸着を施したが、きわめて良好な蒸着膜の接着性を示し、ブリードアウトによる蒸着膜の白化現象、剥離、脱落などは認められなかった。

【0230】また、えられた積層フィルムの少なくとも片面にコロナ放電処理を施し、表面濡れ張力を37dyne/cm以上とし、各種コーティング剤との接着性を向上させることができた。

【0231】また、樹脂層上にコーティング剤層を設け、その他のフィルム、シートと貼り合わせ、またはヒートシーラント層を設けて各種の包装材料、梱包材料として用いることができた。

【0232】実施例11

ポリプロピレン（メルトインデックス：2.8 g/10分）を樹脂フィルム用樹脂として用いた。

【0233】実施例2で用いたのと同じポリオレフィン系樹脂と、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含量：45重量%）エマルジョン（樹脂固形分量：35重量%）とを10：90の重量比で混合したものを用意した。

【0234】つぎに、前記でえられた樹脂フィルム用樹脂を用いて実施例8と同様にしてフィルムを形成したのち、前記エマルジョンをコーティングして厚さ20.3  $\mu\text{m}$ の積層フィルムをえた。えられた積層フィルムの樹脂層の厚さは0.3  $\mu\text{m}$ であった。

【0235】つぎにえられた積層フィルムの表面比抵抗を実施例1と同様にして、電荷の半減期、ブリードアウト、ブロッキング剪断力および印刷性を実施例2と同様にして、また蒸着性を下記の方法にしたがって測定した。その結果を表3に示す。

【0236】（蒸着性）巻出し機、蒸着装置、冷却装置および巻取機を内装する真空蒸着機に装着し、蒸着装置のルツボにアルミニウムを所定量投入後、蒸着機を密閉し、真空ポンプを作動させて蒸着系内を密閉し、真空ポンプを作動させて蒸着系内を $10^{-5} \sim 10^{-4}$  Torrの真空状態にした。フィルムを所定の速度で走行させ、冷却装置で冷却しながらルツボを700  $\sim$  800  $^{\circ}\text{C}$ に加熱してアルミニウムを厚さが25nmになるように蒸着させて巻き取った。

【0237】この蒸着フィルムの蒸着面にセロファン粘着テープ（ニチバン（株）製、幅24mm）を貼付したのち、50mm/分の速度で180  $^{\circ}\text{C}$ 剥離したのちの蒸着金属の付着面積に基づいてつぎの評価基準にて判定した。

【0238】

（評価基準）

剥離後の蒸着面積

100 %	指数5
90%以上～100 %未満	指数4
70%以上～90 % 未満	指数3
50%以上～70 % 未満	指数2
90% 未満	指数1

なお、合格は指数4以上とする。

【0239】実施例12

低密度ポリエチレン（密度：0.921 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス：3.2 g/10分）を樹脂フィルム用樹脂として用いた。

【0240】つぎに、実施例3で用いたのと同じポリオレフィン系樹脂と、実施例7で用いたのと同じエチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョンとを30：70の重量比で混合して樹脂層用エマルジョンとした。

【0241】つぎに、前記でえられた樹脂フィルム用樹脂を用いて実施例8と同様にしてフィルムを形成したのち、前記エマルジョンをコーティングして厚さ40.1  $\mu\text{m}$ の積層フィルムをえた。えられた積層フィルムの樹脂層の厚さは1  $\mu\text{m}$ であった。

【0242】つぎにえられた積層フィルムの物性を実施例7と同様にして調べた。その結果を表3に示す。

【0243】実施例13

直鎖状低密度ポリエチレン（密度：0.930 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス：5.2 g/10分）と低密度ポリエチレン（密度：0.920 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス：2.1 g/10分）を30：70の重量比で混合したものを樹脂フィルム用樹脂として用いた。

【0244】実施例4で用いたのと同じポリオレフィン系樹脂と、エチレン-アクリル酸共重合体（アクリル酸含量：25重量%）トルエン溶液（樹脂固形分量：30重量%）とを20：80の重量比で混合したものを用意した。

【0245】つぎに前記でえられた樹脂フィルム用樹脂を用いて実施例10と同様にしてフィルムを形成したのち、前記トルエン溶液をコーティングして厚さ62  $\mu\text{m}$ の積層フィルムをえた。えられた積層フィルムの樹脂層の

35

厚さは2 $\mu$ mであった。

【0246】つぎにえられた積層フィルムの物性を実施例11と同様にして調べた。その結果を表3に示す。

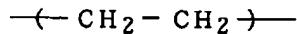
【0247】実施例14

エチレン-プロピレン共重合体(エチレン含量:8重量%、メルトインデックス:2.3 g/10分)を樹脂フィルム用樹脂として用いた。

【0248】式:

【0249】

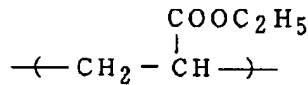
【化57】



【0250】で表わされるオレフィン構造単位88モル%、式:

【0251】

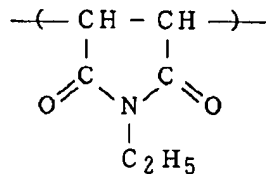
【化58】



【0252】で表わされるアクリレート構造単位3モル%、式:

【0253】

【化59】

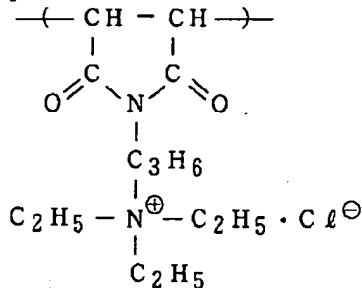


36

\*【0254】で表わされるアルキルマレイミド構造単位1モル%および式:

【0255】

【化60】



【0256】で表わされるカチオン化マレイミド構造単位8モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量33000のポリオレフィン系樹脂を32メッシュパスとなるように粉砕したものと、エチレン-アクリル酸共重合体エマルジョン(樹脂固形分量:15重量%)とを30:70の重量比で混合したものを用意した。

20 【0257】つぎに前記でえられた樹脂フィルム用樹脂を用いて実施例10と同様にしてフィルムを形成したのち、前記エマルジョンをコーティングして厚さ27 $\mu$ mの積層フィルムをえた。えられた積層フィルムの樹脂層の厚さは、2 $\mu$ mであった。

【0258】つぎにえられた積層フィルムの物性を実施例11と同様にして調べた。その結果を表3に示す。

【0259】

【表3】

\*  
表 3

実施例 番号	表面比抵抗 ( $\Omega$ )	電荷の半 減期(秒)	ブリード アウト	ブロッキング 剪断力(g)	印刷性 (指数)	蒸着性 (指数)
11	$5.9 \times 10^9$	2.8	なし	45	5	4
12	$2.9 \times 10^9$	1.9	なし	33	5	5
13	$1.5 \times 10^{11}$	13	なし	28	5	5
14	$7.8 \times 10^{10}$	6.7	なし	10	5	5

【0260】比較例6

ポリプロピレンとしてメルトインデックスが2.8g/10分のものを用い、実施例9と同様にして樹脂フィルムをえた。えられた樹脂フィルムの厚さは20 $\mu$ mであった。

【0261】エチレン-酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニル含量45重量%)と塩素化ポリエチレン(塩素化度34重量%)とを70:30の重量比で混合したものの25%トルエ

※ン溶液を用意した。

【0262】つぎに実施例11と同様にして樹脂フィルムの表面上にトルエン溶液をコーティングして厚さ22.5 $\mu$ mの積層フィルムをえた。えられた積層フィルムの樹脂層の厚さは2.5 $\mu$ mであった。

【0263】つぎにえられた積層フィルムの物性を実施例11と同様にして調べた。その結果を表4に示す。

## 【0264】比較例7

実施例12で用いたものと同じ低密度ポリエチレンを用い、実施例10と同様にして厚さが40 $\mu$ mの樹脂フィルムをえた。

【0265】つぎに、実施例12で用いたものと同じエチレン-酢酸ビニルエマルジョンを用い、実施例12と同様にして積層フィルムをえた。えられた積層フィルムの樹脂層の厚さは4 $\mu$ mであった。

【0266】つぎにえられた積層フィルムの物性を実施例11と同様にして調べた。その結果を表4に示す。

## 【0267】比較例8

実施例13で用いたものと同じ直鎖状低密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの混合物を用い、実施例13と同様にして厚さが60 $\mu$ mの樹脂フィルムをえた。

【0268】つぎに、エチレン-アクリル酸共重合体（アクリル酸含量25重量%）を苛性ソーダで中和したエマルジョン（樹脂固形分量：20重量%）を用い、前記でえられた樹脂フィルムに実施例11と同様にして被覆して積層フィルムをえた。えられた積層フィルムの樹脂層の厚さは5.2 $\mu$ mであった。

【0269】つぎにえられた積層フィルムの物性を実施例11と同様にして調べた。その結果を表4に示す。

## 【0270】比較例9

実施例12で用いたものと同じエチレン-プロピレン共重合\*  
表

\*体を用い、実施例12と同様にして厚さが30 $\mu$ mの樹脂フィルムをえた。

【0271】つぎに、エチレン-アクリル酸共重合体（アクリル酸含量25重量%）の18%トルエン溶液を用い、実施例11と同様にして前記でえられたフィルムにコーティングして積層フィルムをえた。えられた積層フィルムの樹脂層の厚さは5.2 $\mu$ mであった。

【0272】つぎにえられた積層フィルムの物性を実施例11と同様にして調べた。その結果を表4に示す。

## 【0273】比較例10

実施例14で用いたものと同じエチレン-プロピレン共重合体を用い、実施例12と同様にして厚さが25 $\mu$ mの樹脂フィルムをえた。

【0274】エチレン-アクリル酸共重合体（アクリル酸含量：25重量%）とドデシルベンゼンスルホン酸ソーダとを90：10の重量比で混合したもののエマルジョン（樹脂固形分量：20重量%）を用い、実施例14と同様にして前記でえられた樹脂フィルムにコーティングして積層フィルムをえた。えられた積層フィルムの樹脂層の厚さは3 $\mu$ mであった。

【0275】つぎにえられた積層フィルムの物性を実施例11と同様にして調べた。その結果を表4に示す。

## 【0276】

## 【表4】

4

比較例 番 号	表面比抵抗 ( $\Omega$ )	電荷の半 減期(秒)	ブリード アウト	ブロッキング 剪断力(g)	印刷性 (指数)	蒸着性 (指数)
6	$2.3 \times 10^{16}$	$\infty$	なし	1030	1	1
7	$4.2 \times 10^{16}$	$\infty$	なし	990	2	1
8	$4.2 \times 10^{15}$	$\infty$	なし	520	3	2
9	$5.1 \times 10^{17}$	$\infty$	なし	610	2	1
10	$3.8 \times 10^{14}$	2450	なし	890	1	1

【0277】表3に示した結果から明らかなように、本発明の積層フィルムは表面比抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下でかつ電荷の半減期が180秒以下とすぐれているとともに帯電防止成分のブリードアウトがなく、またブロッキングの発生がなく、しかも印刷性および金属蒸着性にもきわめてすぐれたものであることがわかる。

【0278】一方、表4に示した結果から明かなように、従来の積層フィルムは、帯電防止剤として添加した界面活性剤により帯電防止性は満足しても接着性および※50

※蒸着性に劣るものであることがわかる。

【0279】前記のことから、本発明の熱可塑性樹脂積層フィルムは、帯電防止性にすぐれ、しかも帯電防止剤のブリードアウトがなく、ブロッキングも発生しないため、たとえば静電気による障害の発生を防止しなければならない分野や印刷、蒸着を必要とする包装、梱包材料分野などに好適に使用しうることがわかる。

## 【0280】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂積層フィルムは、

ブリードアウトがないきわめてすぐれた帯電防止性を示すため、埃の付着がなく、また静電気の放電により人体にショックを与えることがないため、接着性、印刷性、

蒸着性およびハンドリング性にすぐれた積層フィルムである。